

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

25.12.03

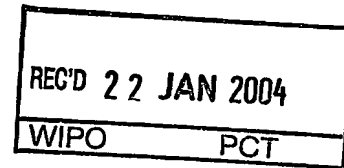
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 1月16日

出願番号
Application Number: 特願2003-008162
[ST. 10/C]: [JP 2003-008162]

出願人
Applicant(s): 帝人株式会社

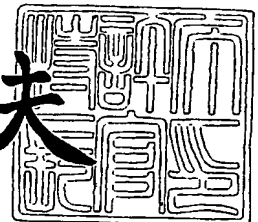


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P36586

【提出日】 平成15年 1月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D06M 11/36

C08G 63/82

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人ファイバー株式会
社 松山事業所内

【氏名】 服部 啓次郎

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人ファイバー株式会
社 松山事業所内

【氏名】 逢坂 浩幸

【特許出願人】

【識別番号】 000003001

【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077263

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 純博

【選任した代理人】

【識別番号】 100099678

【弁理士】

【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010250

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701951

【包括委任状番号】 0203001

【プルーフの要否】 要

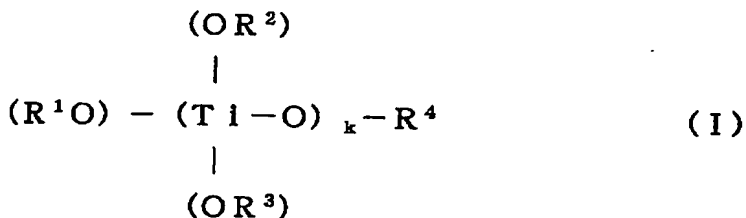
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル異収縮混織糸

【特許請求の範囲】

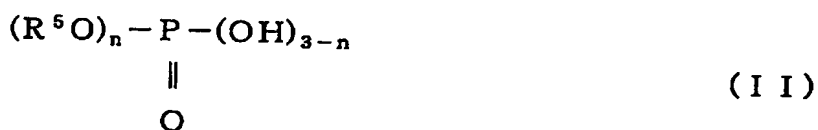
【請求項 1】 鞘糸が、沸水収縮率が 5 % 以下のポリエステル半延伸糸の弛緩熱処理糸であり、芯糸が、沸水収縮率が 8 % 以上のポリエステル糸であり、該芯糸と該鞘糸とが交絡してなる異収縮混織糸であって、該芯糸と該鞘糸が、いずれも下記式 (I) で表されるチタン化合物と下記式 (II) で表されるリン化合物との反応生成物からなる触媒の存在下に重縮合して得られるポリエステルからなることを特徴とするポリエステル異収縮混織糸。

【化 1】



(R¹、R²、R³、R⁴は、それぞれ同一もしくは異なって、アルキル基またはフェニル基であり、k は 1 ～ 4 の整数である。なお、k が 2 ～ 4 の場合には、複数の R²および R³は、それぞれ同一であっても異なってもよい。)

【化 2】



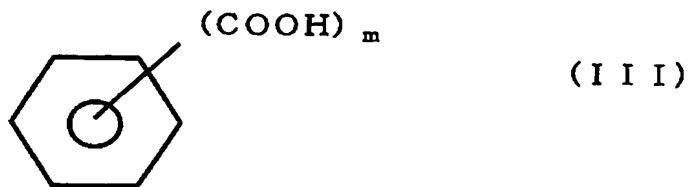
(R⁵は、炭素原子数 1 ～ 20 個のアルキル基または炭素原子数 6 ～ 20 個のアリール基であり、n は 1 または 2 である。)

【請求項 2】 チタン化合物とリン化合物との配合割合が、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率として 1.0 ～ 3.0 の範囲にある請求項 1 記載のポリエステル異収縮混織糸。

【請求項 3】 ポリエステルが、チタン化合物を予め下記一般式 (III) で

表される多価カルボン酸および／またはその酸無水物と反応モル比（2：1）～（2：5）の範囲で反応させた後にリン化合物と反応させた反応生成物を触媒として重縮合して得られるポリエステルである請求項1又は2記載のポリエステル異収縮混織糸。

【化3】



(mは2～4の整数である。)

【請求項4】 リン化合物が、モノアルキルホスフェートである請求項1～3のいずれかに記載のポリエステル異収縮混織糸。

【請求項5】 芯糸が、イソフタル酸が共重合されたポリエステルからなる請求項1～4のいずれかに記載のポリエステル異収縮混織糸。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ウールライク織物に適し、布帛欠点が少なく、濃染効果を呈するポリエステル異収縮混織糸に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、ポリエステルフィラメントの仮撚捲回複合糸などによりウールライクな風合いを出そうとする試みがなされてきたが（例えば、特許文献1や特許文献2など）、こうした複合糸からなる織物は嵩性がまだ不十分であるといった問題がある。

【0003】

かかる問題に対して、例えば、特許文献3で提案されるように、芯糸と鞘糸との間で収縮率差をつけることにより、好ましい嵩性を付与することは可能であった。しかしながら、通常のポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートの溶

融紡糸においては、紡糸時間の経過と共に、紡糸口金吐出孔周辺に異物（以下、単に口金異物と称する場合もある）が発現し、付着・堆積し、溶融ポリマーの正常な流れを阻害し、吐出糸条の屈曲、ピクツキ、旋回等（以下、単に異常吐出現象と称する場合もある）が進行し、ついには吐出ポリマー糸条が紡糸口金面に付着して断糸するという現象が起こる。このような異常吐出現象が起こると、紡糸運転に支障をきたすのみならず、冷却・固化の過程で繊維構造斑が発生し、得られたポリエステル糸は品質斑（毛羽など）を内在したものとなる。

【0004】

このような口金異物の付着・堆積原因は、ポリエステル中に存在するアンチモンに起因することが知られているが、そのアンチモンは、ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート触媒として、優れた重縮合触媒性能を有する、また色調の良好なポリエステルが得られるなどの理由から、最も広く使用されているアンチモン系触媒に由来するものであり、通常のポリエステル中には必然的に存在している。

【0005】

一方、該アンチモン化合物以外の重縮合触媒として、チタンテトラブトキシドのようなチタン化合物を用いることも考えられるが、このようなチタン化合物を使用した場合、上記のような口金異物の付着・堆積は減少するものの、ポリエステル自身の黄色味が強くなり、ポリエステル繊維として衣料用途に使用できない色調となるという問題がある。

【0006】

【特許文献1】

特公昭61-19733号公報

【特許文献2】

特公昭60-22096号公報

【特許文献3】

特開平5-209366号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記従来技術を背景になされたもので、その目的は、毛羽が少なく、高い嵩性を有し、優れた濃染性を呈するウールライクな風合いの布帛が得られるポリエステル異収縮混繊糸を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

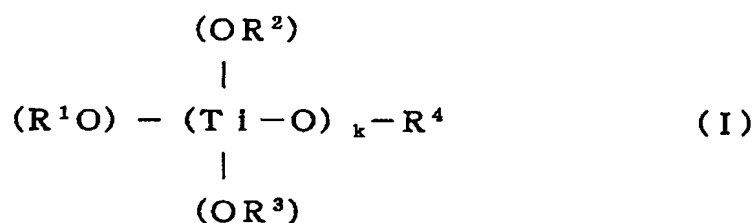
本発明者らは、上記目的を達成するため検討したところ、ポリエステルの重縮合触媒を適正化することによって、安定した製糸が可能であり、毛羽が少なく、優れた濃染性を呈する異収縮混繊糸が得られることを見出した。

【0009】

すなわち、本発明によれば、鞘糸が、沸水収縮率が5%以下のポリエステル半延伸糸の弛緩熱処理糸であり、芯糸が、沸水収縮率が8%以上のポリエステル糸であり、該芯糸と該鞘糸とが交絡してなる異収縮混繊糸であって、該芯糸と該鞘糸が、いずれも下記式(I)で表されるチタン化合物と下記式(II)で表されるリン化合物との反応生成物からなる触媒の存在下に重縮合して得られるポリエステルからなることを特徴とするポリエステル異収縮混繊糸が提案される。

【0010】

【化4】

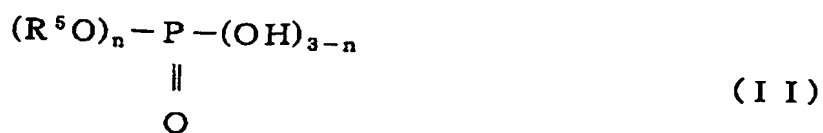


【0011】

(R¹、R²、R³、R⁴は、それぞれ同一もしくは異なって、アルキル基またはフェニル基であり、kは1～4の整数である。なお、kが2～4の場合には、複数のR²およびR³は、それぞれ同一であっても異なってもよい。)

【0012】

【化5】



【0013】

(R⁵は、炭素原子数1～20個のアルキル基または炭素原子数6～20個のアリール基であり、nは1または2である。)

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のポリエステル繊維は、鞘糸が、沸水収縮率が5%以下のポリエステル半延伸糸の弛緩熱処理糸であり、芯糸が、沸水収縮率が8%以上のポリエステル糸であり、該芯糸と該鞘糸とが交絡してなる異収縮混繊糸である。上記の鞘糸と鞘糸の組合せとしたとき、これらの糸からなる異収縮混繊糸を布帛とした後、通常行われるリラックス熱処理などを施して、該布帛に優れた嵩性を発現させることができる。

【0015】

上記鞘糸の沸水収縮率が5%よりも高いと、芯糸と鞘糸の沸水収縮率差がいくら大きくても、布帛にした後の熱処理で鞘糸が収縮し過ぎ、望む嵩性が得られない。該鞘糸としては、好ましくは自己伸長性糸が好適である。

【0016】

一方、芯糸の沸水収縮率が8%未満では、鞘糸との糸足差が小さくなり、高い嵩性が得られない。しかし、沸水収縮率があまりに高すぎると織物にした時点で伸長回復が悪く歪み（笑い）が発生するので、その上限は25%とするのが適当である。芯糸の沸水収縮率の好ましい範囲は12～20%である。

【0017】

本発明においては、上記の芯糸と鞘糸が、いずれも下記式（I）で表されるチタン化合物と下記式（II）で表されるリン化合物との反応生成物からなる触媒の

存在下に重縮合して得られるポリエステルからなることが肝要である。これによって、毛羽が少なく、濃染性に優れた異収縮混織糸とすることができる。

【0018】

上記チタン化合物 (I) としては、具体的には、チタントトラプトキシド、チタントライソプロポキシド、チタントラプロポキシド、チタントラエトキシドに例示されるチタントラアルコキシド、オクタアルキルトリチタネート、ヘキサアルキルジチタネートなどのアルキルチタネートを挙げることができるが、なかでも本発明において使用されるリン化合物との反応性の良好なチタントラアルコキシドを用いることが好ましく、特にチタントトラプトキシドを用いることが好ましい。

【0019】

一方、上記リン化合物 (II) としては、具体的には、モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノ- n -プロピルホスフェート、モノ- n -ブチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノヘプチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノノニルホスフェート、モノデシルホスフェート、モノドデシルホスフェート、モノラウリルホスフェート、モノオレイルホスフェート、モノテトラコシルホスフェート、モノフェニルホスフェート、モノベンジルホスフェート、モノ(4-メチルフェニル)ホスフェート、モノ(4-エチルフェニル)ホスフェート、モノ(4-プロピルフェニル)ホスフェート、モノ(4-ドデシルフェニル)ホスフェート、モノトリルホスフェート、モノキシリルホスフェート、モノビフェニルホスフェート、モノナフチルホスフェートおよびモノアントリルホスフェートなどのモノアルキルホスフェートまたはモノアリールホスフェート、並びに、ジエチルホスフェート、ジプロピルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジヘキシルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジデシルホスフェート、ジラウリルホスフェート、ジオレイルホスフェート、ジテトラコシルホスフェート、ジフェニルホスフェートなどのジアルキルホスフェートまたはジアリールホスフェートを例示することができる。なかでも、上記式 (II) において n が 1 であるモノアルキルホスフェートまたはモノアリールホスフェートが好ましい。

【0020】

これらのリン化合物は、混合物として用いてもよく、例えばモノアルキルホスフェートとジアルキルホスフェートの混合物、モノフェニルホスフェートとジフェニルホスフェートの混合物を、好ましい組み合わせとして挙げることができる。特に混合物中、モノアルキルホスフェートが全混合物量を基準として50%以上、特に90%以上を占めるような組成とするのが好ましい。

【0021】

上記式 (I) のチタン化合物と上記式 (II) のリン化合物との反応生成物の調整方法は特に限定されず、例えば、グリコール中で加熱することにより製造することができる。すなわち、該チタン化合物と該リン化合物とを含有するグリコール溶液を加熱すると、グリコール溶液が白濁して析出物が発生する。この析出物をポリエステル製造用の触媒として用いればよい。

【0022】

ここで用いることのできるグリコールとしては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール等を例示することができるが、得られた触媒を用いて製造するポリエステルの構成するグリコール成分と同じものを使用することが好ましい。例えば、ポリエステルがポリエチレンテレフタレートである場合にはエチレングリコール、ポリトリメチレンテレフタレートである場合には1, 3-プロパンジオール、ポリテトラメチレンテレフタレートである場合にはテトラメチレングリコールをそれぞれ用いることが好ましい。

【0023】

なお、前記触媒は式 (I) のチタン化合物、式 (II) のリン化合物及びグリコールの3者を同時に混合し、加熱する方法によっても製造することができる。しかし、加熱により式 (I) のチタン化合物と式 (II) のリン化合物とが反応してグリコールに不溶の析出物が反応生成物として析出するので、この析出までの反応は均一な反応であることが好ましい。したがって、効率よく反応析出物を得るためには、式 (I) のチタン化合物と式 (II) のリン化合物とのそれぞれについて予めグリコール溶液を調整し、その後、これらの溶液を混合し加熱する方法に

より製造することが好ましい。

【0024】

また、加熱時の温度は、反応温度が余りに低すぎると、反応が不十分となったり反応に過大な時間を要したりするので、均一な反応により効率よく反応析出物を得るには、50℃～200℃の温度で反応させることが好ましく、反応時間は1分間～4時間が好ましい。なかでも、グリコールとしてエチレングリコールを用いる場合には50℃～150℃、ヘキサメチレングリコールを用いる場合には100℃～200℃の範囲がより好ましい温度であり、また、反応時間は30分間～2時間がより好ましい範囲である。

【0025】

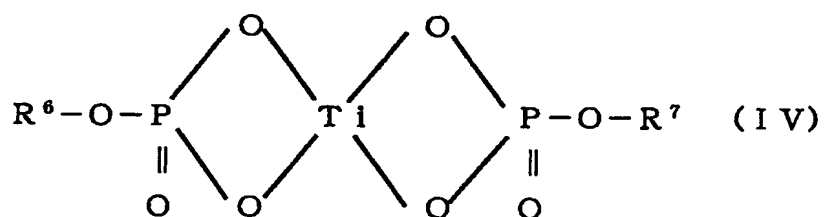
グリコール中で加熱する式(I)のチタン化合物と式(II)のリン化合物との配合割合は、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率として1.0～3.0の範囲にあることが好ましく、さらに1.5～2.5であることが好ましい。該範囲内にある場合には、リン化合物とチタン化合物とがほぼ完全に反応して未完全な反応物が存在しなくなるので、該反応生成物をそのまま使用しても得られるポリエステルの色相改善効果は良好であり、また、過剰な未反応のリン化合物もほとんど存在しないので、ポリエステル重合反応性を阻害することがなく生産性も高いものとなる。

【0026】

上記の触媒においては、前記式(I)（但し、 $k=1$ ）のチタン化合物と、式(II)のリン化合物成分との反応生成物は、下記(IV)により表される化合物を含有するものが好ましい。

【0027】

【化6】



【0028】

(ただし、式 (IV) 中の R^6 および R^7 基は、それぞれ独立に、前記チタン化合物の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および前記リン化合物の R^5 のいずれか 1 つ以上に由来する 2 ～ 10 個の炭素原子を有するアルキル基、または、6 ～ 12 個の炭素原子を有するアリール基である。)

【0029】

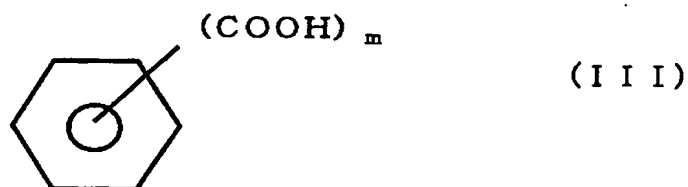
式 (IV) で表されるチタン化合物とリン化合物との反応生成物は、高い触媒活性を有しているので、これを用いて得られるポリエステルは、良好な色調 (低い b 値) を有し、実用上十分に低いアセトアルデヒド、残留金属および環状三量体の含有量を有し、かつ実用上十分なポリマー性能を有する。なお、該式 (IV) で表される反応生成物は 50 質量% 以上含まれていることが好ましく、70 質量% 以上含まれることがより好ましい。

【0030】

本発明においては、チタン化合物を予め下記一般式 (III) で表される多価カルボン酸および／またはその酸無水物と反応モル比 (2 : 1) ～ (2 : 5) の範囲で反応させた後、リン化合物と反応させた反応生成物を用いることがより好ましい。

【0031】

【化 7】



【0032】

(ただし、 m は 2 ～ 4 の整数である。)

かかる多価カルボン酸およびその無水物としては、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸およびこれらの無水物を好ましく、特にチタン化合物との反応性がよく、また得られる反応生成物とポリエステルとの親和性が高いことから、トリメリット酸無水物が好ましい。

【0033】

該チタン化合物と多価カルボン酸またはその無水物との反応は、前記多価カルボン酸またはその無水物を溶媒に混合してその一部または全部を溶媒中に溶解し、この混合液にチタン化合物を滴下し、0℃～200℃の温度で少なくとも30分間、好ましくは30～150℃の温度で40～90分間行われる。この際の反応圧力には特に制限はなく、常圧で充分である。なお、このときの溶媒としては、多価カルボン酸またはその無水物の一部または全部を溶解し得るものから適宜選択すればよい。なかでも、エタノール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ベンゼン、キシレンなどが好ましく使用される。

【0034】

この反応におけるチタン化合物と式(III)の化合物またはその無水物とのモル比は適宜に選択することができるが、チタン化合物の割合が多すぎると、得られるポリエステルの色調が悪化したり軟化点が低下したりする傾向があり、逆にチタン化合物の量が少なすぎると重縮合反応が進みにくくなる傾向があるため、チタン化合物と多価カルボン酸化合物またはその無水物との反応モル比は、(2:1)～(2:5)とすることが好ましい。

【0035】

この反応によって得られる反応生成物は、そのまま前述のリン化合物との反応に供してもよく、あるいはこれをアセトン、メチルアルコールおよび／または酢酸エチルなどで再結晶して精製した後にリン化合物と反応させてもよい。

【0036】

本発明において、上記反応生成物の存在下にポリエステルを重縮合するにあたっては、上記のようにして得た析出物を含むグリコール液は、析出物とグリコールとを分離することなくそのままポリエステル製造用触媒として用いてもよく、遠心沈降処理または濾過などの手段により析出物を分離した後、該析出物を再結晶剤、例えばアセトン、メチルアルコールおよび／または水などにより再結晶して精製した後、この精製物を該触媒として用いてもよい。なお、該触媒は、固体NMRおよびXMAの金属定量分析で、その構造を確認することできる。

【0037】

本発明において、ポリエステルポリマーを得るに当たっては、上記析出物は重縮合反応時に反応系内に存在していればよい。このため該析出物の添加は、原料スラリー調製工程、エステル化工程、液相重縮合工程等のいずれの工程で行ってもよい。また、触媒全量を一括添加しても、複数回に分けて添加してもよい。

【0038】

また、重縮合反応では、必要に応じてトリメチルホスフェートなどのリン安定剤をポリエステル製造における任意の段階で加えてもよく、さらに酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、蛍光増白剤、艶消剤、整色剤、消泡剤その他の添加剤などを配合してもよい。

【0039】

さらに、得られるポリエステルの色相の改善補助をするために、ポリエステルの製造段階において、アゾ系、トリフェニルメタン系、キノリン系、アントラキノン系、フタロシアニン系等の有機青色顔料等、無機系以外の整色剤を添加することもできる。

【0040】

次に、前記の触媒を用いて、芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体と、脂肪族グリコール（アルキレングリコール）又はそのエステル形成性誘導体とから芳香族ジカルボン酸のアルキレングリコールエステル及び／又はその低重合体を製造し、前記の触媒を用い、これを重縮合させてポリエステルを製造する方法について説明する。

【0041】

ポリエステルの出発原料となる芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を用いることができる。

【0042】

もう一方の出発原料となる脂肪族グリコールとしては、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリ

コール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンメチレングリコール、ドデカメチレングリコールを用いることができる。

【0043】

また、ジカルボン酸成分として、芳香族ジカルボン酸とともに、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸など又はそのエステル形成性誘導体を原料として使用することができ、ジオール成分としても脂肪族ジオールとともに、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式グリコール、ビスフェノール、ハイドロキノン、2, 2-ビス(4- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン類などの芳香族ジオールなどを原料として使用することができる。

【0044】

さらに、トリメシン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能性化合物を原料として使用することができる。

【0045】

上記の芳香族ジカルボン酸のアルキレングリコールエステル及び／又はその低重合体は、いかなる方法によって製造されたものであってもよいが、通常、芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とアルキレングリコール又はそのエステル形成性誘導体とを加熱反応させることによって製造される。

【0046】

例えば、ポリエチレンテレフタレートの前原料であるテレフタル酸のエチレングリコールエステル及び／又はその低重合体について説明すると、テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応させるか、テレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応させるか、又はテレフタル酸にエチレンオキサイドを付加反応させる方法が一般に採用される。

【0047】

次に、本発明における重縮合触媒の存在下に、上記で得られた芳香族ジカルボン酸のアルキレングリコールエステル及び／又はその低重合体を、減圧下で、かつポリエステルポリマーの融点以上分解点未満の温度（通常240℃～280℃

）に加熱することにより重縮合させる。この重縮合反応では、未反応の脂肪族グリコール及び重縮合で発生する脂肪族グリコールを反応系外に留去させながら行われることが望ましい。

【0048】

重縮合反応は、1槽で行ってもよく、複数の槽に分けて行ってもよい。例えば、重縮合反応が2段階で行われる場合には、第1槽目の重縮合反応は、反応温度が245～290℃、好ましくは260～280℃、圧力が100～1kPa、好ましくは50～2kPaの条件下で行われ、最終第2槽での重縮合反応は、反応温度が265～300℃、好ましくは270～290℃、反応圧力は通常10～1000Paで、好ましくは30～500Paの条件下で行われる。

【0049】

このようにして、本発明の触媒を用いてポリエステルを製造することができるが、この重縮合工程で得られるポリエステルは、通常、熔融状態で押し出しながら、冷却後、粒状（チップ状）のものとなす。

【0050】

本発明の異収縮混織糸は、例えば以下の方法により製造することができる。

本発明の鞘糸、すなわち、ポリエステル半延伸糸の弛緩熱処理糸は、例えば引取速度2200～4500m/分で得られた、ポリエステル半延伸糸をオーバーフィード量0.5～5.0%、非接触型ヒーター温度160～210℃、0.01～0.30秒間セットして得ることができる。

【0051】

一方、芯糸を構成するポリエステルとしては、イソフタル酸を共重合（好ましくは酸成分基準として5～30モル%共重合）したポリエチレンテレフタレートが好ましく採用される。かかるポリエステルを用いた場合、芯糸は、例えば、紡糸速度を1000～1500m/分として一旦巻き取ったポリエステル未延伸糸を、延伸倍率2.5～3.5倍、セット温度150～180℃で延伸、熱セットすることにより得ることができる。この際、芯糸の伸度を45～60%の範囲とするのが好ましい。

【0052】

本発明のポリエステル混織糸は、上述した鞘糸と芯糸とを交絡して得ることができる。この交絡方法は特に制約されないが、空気交絡処理が好ましく採用される。この場合、両者の使用割合は鞘糸：芯糸＝25：75～75：25（重量）が好ましい。空気交絡方法としては、インターレース、タスラン加工の何れであってもよい。得られた交絡糸には、必要に応じて撚糸、あるいはサイジングー熱セットなどの後処理を施してもよい。

【0053】

以上に説明したポリエステル混織糸を、例えば、経および／または緯糸に用いて製織し、リラックス熱処理を施すことにより、嵩性に優れた織物とすることができる。該織物には、上記リラックス熱処理を施してから、あるいはこれと同時にアルカリ減量を行ってもよい。この場合のアルカリ減量率は、目的とする嵩性などに応じて、5～30重量%の範囲から適宜選択することができる。

【0054】

【実施例】

以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例における各項目は次の方法で測定した。

【0055】

(1) チタン金属元素含有量、リン元素含有量

粒状のポリエステル試料をアルミ板上で加熱溶融した後、圧縮プレス機で平坦面を有する試験成型体を作成し、理学電気工業株式会社製蛍光X線測定装置3270Eを用いてチタン金属元素含有量およびリン元素含有量を測定した。

【0056】

(2) 固有粘度

オルソクロロフェノールを溶媒として使用し35℃で測定した。

【0057】

(3) 嵩性

嵩性をウール梳毛（St）と各水準を測定し、夫々1～5級に等級化した。

【0058】

(4) 布帛毛羽

毛羽の少なさを評価し、最も毛羽の少ないものを5級とし、夫々1～5級に等級化した。

【0059】

(5) 濃染性

全て黒色分散染料で同一条件にて染色し、目視にて判定し深みのある濃色のものを5級とし、夫々1～5級に等級化した。

【0060】

[実施例1]

チタン化合物の調製:

内容物を混合攪拌できる機能を備え付けた2 Lの三口フラスコを準備し、その中にエチレングリコール 919 g と酢酸 10 g を入れて混合攪拌した中に、チタンのテトラブトキシド 71 g をゆっくり徐々に添加し、チタン化合物のエチレングリコール溶液（透明）を得た。以下、この溶液を「TB 溶液」と略記する。本溶液のチタン原子濃度は 1.02 % であった。

【0061】

リン化合物の調製:

内容物を加熱し、混合攪拌できる機能を備え付けた2 Lの三口フラスコを準備し、その中にエチレングリコール 656 g を入れて攪拌しながら 100℃まで加熱した。その温度に達した時点で、モノラウリルホスフェートを 34.5 g 添加し、加熱混合攪拌して溶解し、透明な溶液を得た。以下、この溶液を「P1 溶液」と略記する。

【0062】

触媒の調製:

引き続き、100℃に加熱コントロールした上記の P1 溶液（約 690 g）の攪拌状態の中に、先に準備した TB 溶液 310 g をゆっくり徐々に添加し、全量を添加した後、100℃の温度で1時間攪拌保持し、チタン化合物とリン化合物との反応を完結させた。この時の TB 溶液と P1 溶液との配合量比は、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率が 2.0 に調整されたものとなっていた。この反応によって得られた生成物は、エチレングリコールに不溶であったため、

白濁状態で微細な析出物として存在した。以下、この溶液を「TP1-2.0触媒」と略記する。

【0063】

得られた反応析出物を分析する為、一部の反応溶液を目開き5 μ のフィルターでろ過し、その析出反応物を固体として採取した後、水洗、乾燥した。得られた析出反応物をXMA分析法で、元素濃度の分析を行った結果、チタン12.0%、リン16.4%であり、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率は、2.1であった。さらに、固体NMR分析を行ったところ、次のような結果を得た。C-13 CP/MAS（周波数75.5Hz）測定法で、チタンテトラブトキシドのブトキシド由来のケミカルシフト14ppm、20ppm、36ppmピークの消失が認められ、また、P-31 DD/MAS（周波数121.5Hz）測定法で、従来モノラウリルホスフェートでは存在しない新たなケミカルシフトピーク-22ppmを確認した。これらより、本条件で得られた析出物は、明らかにチタン化合物とリン化合物とが反応して新たな化合物となっていることを示す。

【0064】

さらに、予め225部のオリゴマーが滞留する反応器内に、攪拌下、窒素雰囲気、255℃、常圧下に維持された条件下に、179部の高純度テレフタル酸と95部のエチレングリコールとを混合して調製されたスラリーを一定速度供給し、反応で発生する水とエチレングリコールを系外に留去しながら、エステル化反応を4時間し反応を完結させた。この時のエステル化率は、98%以上で、生成されたオリゴマーの重合度は、約5~7であった。

【0065】

このエステル化反応で得られたオリゴマー225部を重縮合反応槽に移し、重縮合触媒として、上記で作成した「TP1-2.0触媒」を3.34部投入した。引き続き系内の反応温度を255から280℃、また、反応圧力を大気圧から60Paにそれぞれ段階的に上昇及び減圧し、反応で発生する水、エチレングリコールを系外に除去しながら重縮合反応を行った。

【0066】

重縮合反応の進行度合いを、系内の攪拌翼への負荷をモニターしながら確認し、所望の重合度に達した時点で、反応を終了した。その後、系内の反応物を吐出部からストランド状に連続的に押し出し、冷却、カッティングして、約3mm程度の粒状ペレットを得た。得られたポリエチレンテレフタレートの固有粘度は0.630であった。

【0067】

このペレットを原料とし、紡糸速度3200m/分で紡糸して得られた90 dtex/24フィラメント（単繊維繊度3.8 dtex）のポリエステル半延伸糸を、オーバーフィード量1.5%、セット温度185℃（プレートヒーター）、熱処理時間0.05秒間で処理し、沸水収縮率0%とした糸を鞘糸とした。

【0068】

一方、上記触媒調整は同様に行ったあと更にイソフタル酸を10.0%共重合したポリエステル（固有粘度：0.640）のペレットを原料とし、紡糸速度1300m/分で紡糸し、一旦未延伸糸を採取した後、該未延伸糸を延伸倍率3.2倍、セット温度160℃で延伸・熱セットした、沸水収縮率15%の別延糸83 de/15フィラメント（単繊維繊度6 dtex）を芯糸とした。

【0069】

そして、芯糸のオーバーフィード量3%、鞘糸のオーバーフィード量7%の下に、圧空圧784 kPa、400m/分の速度でタスラン加工を行って、芯-鞘構造の空気交絡混繊糸を得た。

【0070】

得られた空気交絡混繊糸を1200T/M [15300 / (dtex/1.1)^{1/2}; dtex=181] に加撚した撚糸を経緯に用い、2/2の綾組織で、生機密度経42.2本/cm、緯21.9本/cmで製織した。この生機を100℃で20秒予備リラックスし、サーキュラーリラクサーによりトップ温度120℃で40分リラックスし、風乾後プレセットで充分経、緯に収縮させてから、13重量%のアルカリ減量を行った。次いで、液流染色機で分散染料を用いて135℃、60分間染色を行い、仕上げた。得られた染色布の評価結果を表1に示す。得られた織物は、ウールに近似した風合いを有していた。

【0071】

[比較例1]

実施例1において、重縮合触媒を、三酸化アンチモンの1.3%濃度エチレングリコール溶液に変更し、その投入量を4.83部とし、さらに安定剤としてトリメチルホスフェートの25%エチレングリコール溶液0.121部を投入したこと以外は同様の操作を行って、固有粘度0.630のポリエチレンテレフタレートと、これにイソフタル酸を10.0モル%共重合したポリエステルを得た。これらを用いて、実施例1と同様にして、異収縮混織糸を製糸し、染色布を得た。評価結果を表1に示す。

【0072】

[比較例2]

実施例1において、重縮合触媒として、実施例1で調整したTB溶液のみを使用し、その投入量を1.03部としたこと以外は同様の操作を行って、固有粘度0.630のポリエチレンテレフタレートと、これにイソフタル酸を10.0モル%共重合したポリエステルを得た。これらを用いて、実施例1と同様にして、異収縮混織糸を製糸し、染色布を得た。評価結果を表1に示す。

【0073】

[比較例3]

実施例1において、芯糸の沸水収縮率を5%としたこと以外は同様の操作を行って異収縮混織糸を製糸し、染色布を得た。評価結果を表1に示す。

【0074】

【表1】

	実施例	比較例1	比較例2	比較例3
重縮合触媒	TP1-2.0	Sb ₂ O ₃	TB溶液	TP1-2.0
嵩性	4-5	4-5	4-5	2-3
毛羽	5	3-4	5	5
濃染性	4-5	4	2-3	4-5

【0075】

【発明の効果】

本発明のポリエステル異収縮混織糸からは、高い嵩性を有し、優れた濃染性を呈するウールライクな風合いの布帛を得ることができる。また、該布帛は、上記濃染効果に加えて、毛羽がほとんどなく極めて高品位なものであるため、より高級な衣料用途などに展開可能なものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 毛羽が少なく、高い嵩性を有し、優れた濃染性を呈するウールライクな風合いの布帛が得られるポリエステル異収縮混織糸を提供することにある。

【解決手段】 鞘糸が、沸水収縮率が5%以下のポリエステル半延伸糸の弛緩熱処理糸であり、芯糸が、沸水収縮率が8%以上のポリエステル糸であり、該芯糸と該鞘糸とが交絡してなる異収縮混織糸であって、該芯糸と該鞘糸を構成するポリエステルを、いずれも、特定のチタン化合物とリン化合物との反応生成物からなる触媒の存在下に重縮合して得られるポリエステルとする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 0 8 1 6 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 0 0 1]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号

氏 名

帝人株式会社